

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3936975 C1

②① Aktenzeichen: P 39 36 975 7-43  
②② Anmeldetag: 7. 11. 89  
④③ Offenlegungstag: —  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 24. 1. 91

⑤① Int. Cl. 5:  
D 06 M 13/224

// D06M 13/17,  
13/288, 13/342,  
13/137, 15/263,  
D01D 5/096,  
D02J 3/18

DE 3936975 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Tudapetrol Mineralölerzeugnisse Nils Hansen KG,  
2000 Hamburg, DE

⑦④ Vertreter:

Harmsen, H., Dr.; Utescher, W., Dr.; Harmsen, P.,  
Dipl.-Chem.; Bartholatus, H.; Schaeffer, M., Dr.;  
Fricke, F., Dr.; Wolter, M., Rechtsanwälte; Siewers,  
G., Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑦② Erfinder:

Hansen, Nils, 2085 Quickborn, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften

DE-AS 27 26 438

⑤④ Biologisch abbaubare mineralölfreie Spulöle

Die Erfindung betrifft ein Spulöl aus etwa 75-80% einer Mischung aus 3 Teilen eines pflanzlichen Öls mit einem Schmelzpunkt unter 0°C und einer Jodzahl zwischen etwa 75-140 und 5 Teilen eines Esters von pflanzlichen Fettsäuren mit niedriger Viskosität, insbesondere deren Methylester, 6-12% eines Fettalkoholpolyglykolethers, 3-8% eines Fettalkoholpolymethacrylats, 1-3% eines löslichen Salzes von n-Alkylphosphonestern und ggf. 1% Korrosionsschutzmittel und 1% Konservierungsmittel.

DE 3936975 C1

Die Erfindung betrifft mineralölfreie, biologisch abbaubare Spulöle zum Nachölen texturierter Fäden oder Fasergarne, die überwiegend aus pflanzlichen, also nachwachsenden Rohstoffen bestehen.

Es ist allgemein bekannt, daß beim Spulen texturierter Fäden, aber auch Fasergarnen, auf den Spulmaschinen sogenannte Spul- oder Conöle benötigt werden. Bei texturierten Fäden oder gefärbten Garnen haben sie die Aufgabe, abgedampfte bzw. abgewaschene Spinnpräparationen zu ergänzen. Ohne Spulölaufrag ist eine textile Weiterverarbeitung wie Spulen und Zwirnen, aber auch Stricken, Wirken usw. wegen mangelnder Glätte des Fadenmaterials an Fadenleitorganen, fehlender Antistatik oder ungenügenden Fadenschlusses sowie störender Abriebbildungen nicht fehlerfrei möglich. Die Auftragshöhe des Spulöls liegt, je nach Art des Textilmaterials und des Arbeitsprozesses bei etwa 0,5 bis 3% des Fadengewichts. Die Abspritzneigung des Spulöls beim Auftragen und seine Migration in das Innere der Spulen soll möglichst gering sein. Die verfahrenstechnisch sichere Formulierung eines von Haus aus wasserfrei hergestellten Spulöls erfordert es, daß es in der Lage ist, geringe Menge Wasser, resultierend aus Kondensation von Luftfeuchtigkeit bei unzureichender Klimatisierung der textilen Produktions- oder Lagerräume, aufzunehmen, ohne einzutrüben, wobei auch die Maschinenteile vor korrosiver Rostbildung geschützt werden.

Die erreichten Fadenlaufeigenschaften dürfen sich bei thermischer Behandlung und Lagerung nicht verschlechtern; die Farbechtheiten sollen so gering wie möglich beeinträchtigt werden.

Das Spulöl muß sich leicht und vollständig auswaschen lassen und sollte in einer Kläranlage zu mindestens 95% biologisch abbaubar sein.

In der Faserindustrie werden bisher Spulöle verwendet, die als Gleitmittel bis zu 90% Mineralöle, sogenannte Weißöle unterschiedlicher Viskosität oder aufwendig hergestellte synthetische Ester enthalten, die eine verzweigte Kohlenwasserstoffkette besitzen und damit biologisch schwerer abbaubar sind. Außerdem werden in den bisher üblichen Spulölen häufig die sehr wirksamen, biologisch aber nicht abbauen fischtoxischen n-Nonylphenolpolyglykolether als Emulgatoren verwendet. Derartige Spulöle sind beispielsweise in der DE-AS 27 26 438 beschrieben. Da Spulöle und mit ihnen die bisher als Hauptkomponente verwendeten Mineralöle und die Emulgatoren beim Färben der Fäden oder Garne, beim Vorwaschen oder spätestens bei der ersten Haushaltswäsche eines daraus gefertigten Textilstückes in größeren Mengen in die Abwässer gelangen, sind sie deutlich umweltbelastend, da diese Verbindungen bekanntermaßen in keiner Kläranlage biologisch abbaubar sind. So werden die behördlich legitimierten, eingeleiteten Mineralölmengen in die Vorfluter der Kläranlagen von den Textilbetrieben und Färbereien vielerorts erheblich überschritten.

Es besteht daher noch ein Bedürfnis, nach einem biologisch abbaubaren mineralölfreien Spulöl, das den hohen Anforderungen bei der textiltechnischen Verarbeitung von Fäden oder Fasergarnen, insbesondere auch von texturierten Fäden aus synthetischen Hochpolymeren, gerecht wird. Außerdem besteht ein Bedürfnis danach, solche Produkte auf Basis pflanzlicher, sogenannter nachwachsender Rohstoffe als Hauptbestandteil aufzubauen, um die biologische Abbaubarkeit zu ge-

währleisten, den landwirtschaftlichen Ölpflanzenbau zu unterstützen und den Einsatz von Mineralöl von vornherein zu vermeiden.

Zur Lösung der Aufgabe werden daher Spulöle gemäß Anspruch 1 vorgeschlagen, die den angegebenen Erfordernissen entsprechen.

Diese Spulöle sind klare, nahezu farblose Öle, welche praktisch unbegrenzt haltbar sind. Die Viskosität liegt im Bereich von etwa 25 mPa × s bei 20°C; die biologische Abbaubarkeit, bestimmt im statischen Test nach DIN 38 412, Teil 25 (L 25), beträgt durchschnittlich 97% oder darüber. Die Spulöle dienen der textiltechnischen Verarbeitung von Fäden und Fasergarnen, insbesondere auch texturierter Synthetik.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß pflanzliche Öle mit Schmelzpunkten unter 0°C und einer Jodzahl zwischen etwa 75–140 im Gemisch mit pflanzlichen Fettsäureestern niedriger Viskosität in den anwendungstechnischen Eigenschaften im Vergleich zu den bisher üblichen mineralöhlhaltigen Spulölen gleichwertig sind oder sogar verbesserte Eigenschaften aufweisen. Als Öle können eine Reihe pflanzlicher Öle mit passendem Reinheitsgrad, die nicht vergilben oder verharzen und einen Schmelzpunkt unter 0°C und einer Jodzahl etwa zwischen 75 und 140 besitzen, Anwendung finden, wie beispielsweise Rapsöl, raffiniertes Olivenöl, Sonnenblumenöl, Distelöl, Erdnußöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Ricinusöl oder Gemische dieser Öle. Zum Einstellen einer verfahrensüblichen Spulölviskosität im Bereich von etwa 15 bis 45 mPa × s bei 20°C bewährten sich zum Abmischen mit den höherviskosen Pflanzenölen am besten niederviskose Fettsäureester, die je nach Anwendung, Verarbeitungsgeschwindigkeit und Maschinentyp variiert werden können. Besonders geeignet ist der erfindungsgemäß eingesetzte Rapsölmethylester, es können aber auch alle sonstigen handelsüblichen niederviskosen Fettsäureester verwendet werden, deren Fettsäuren aus pflanzlichen oder tierischen Ressourcen bzw. über die Oxosynthese hergestellt werden und die in Kläranlagen biologisch vollständig abbaubar sind. Neben Rapsölmethylester kann beispielsweise auch der Talgfettsäurenmethylester eingesetzt werden, der aus den technischen Talgfetten der Schlachthöfe gewonnen wird.

Die Auswaschbarkeit des Spulöls wird gewährleistet durch Zusatz eines leicht und klar löslichen Emulgators zum Grundöl, das etwa aus 2 Teilen pflanzlichem Öl und 5 Teilen Fettsäureester in einer Gesamtmenge von 75–80% besteht. Der Emulgatorzusatz beträgt etwa 6–12 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge. Als Emulgator wird vorzugsweise ein niedrig ethoxilierter Fettalkohol wie beispielsweise Kokosfettalkohol mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von C10–C14, ethoxiliert mit durchschnittlich 4 bis 6 Mol Ethylenoxid eingesetzt. Dieser sehr wirksame nichtionische Emulgator ist aufgrund seiner nicht verzweigten n-Alkylkette biologisch abbaubar. Der bemerkenswert niedrige Ethoxilierungsgrad und die gegenüber den bisher üblichen Spulölen niedrige Einsatzmenge bieten außerdem noch den wichtigen Vorteil, daß das erfindungsgemäße Spulöl auf die Farbechtheiten gefärbter Garne praktisch keine Auswirkungen hat. Die bei herkömmlichen Spulölen sehr häufig zu beobachtende Verschlechterung der Reibechtheiten und das Ausbluten der Färbungen nach längerer Lagerung, bei mechanischer Beanspruchung oder beim Thermofixieren der noch geölten Textilstücke werden weitgehend verhindert. Außerdem erlaubt dieser Emulgator dem Spulöl, bei unzureichender Klimati-

sierung Feuchtigkeit durch Kondensation im Vorratsbehälter oder auf dem Fadenmaterial beim Transport oder Lagern aufzunehmen, ohne daß eine Eintrübung oder Viskositätssteigerung des Spulöls durch innere Gelbildung zu befürchten ist.

Die Verhinderung der Abspritzneigung des Spulöls beim Applizieren auf den Faden wird bewirkt durch Zusatz eines ebenfalls biologisch abbaubaren Fettalkohol-polymethacrylates. Diese Verbindungen sind als Viskositätsindexverbesserer bekannt und diese Fettalkohol-polymethacrylate sind im Grundöl mit Molekülen mit Esterstruktur, wie die pflanzlichen Grundöle, gut löslich und von ausgezeichneter Wirksamkeit. Für die Spulung und weitere Verarbeitung von synthetischen Faden oder Garnen werden dem Spulöl als lösliches und wirksames Antistatikum in einer Menge von etwa 1 – 3% lösliche Salze von n-Alkylphosphonestern, und zwar vorzugsweise die Kaliumsalze zugesetzt.

Falls erforderlich, können der Spulölzubereitung auch etwa 1% eines Korrosionsschutzmittels zugegeben werden, wie beispielsweise flüssige Salze des Sarcosins mit einem Addukt aus Oleylamin mit 2 Mol EO, um Maschinenteile bei höherer Luftfeuchtigkeit in den Produktionsräumen zu schützen. Damit auf dem nachgeölten Textilgut bei längerer Lagerung eine Zersetzung des Spulöls durch Bakterien oder Pilze, ein sogenanntes "Ranzigwerden", vermieden wird, werden dem Öl vorzugsweise auch toxikologisch unbedenkliche Konservierungsmittel in Mengen bis 1% zugegeben, beispielsweise Acetale niederer aliphatischer oder aromatischer Aldehyde.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Spulölzubereitungen ist aufgrund der leichten Mischbarkeit der Komponenten in sehr einfacher Weise auch vollautomatisch mit den üblichen Dosiermischpumpen möglich, so daß eine Vorratshaltung ggf. entfallen kann.

Die Erfindung wird nunmehr anhand der Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1

28 Teile Rapsöl  
52 Teile Rapsölmethylester  
10 Teile eines Adduktes aus 5 Mol EO an einem Mol Kokosfettalkohol  
1 Teil Kaliumsalz eines n-Alkylphosphonsäure-fettalkoholdiesters  
6 Teile Polymethacrylsäureester  
1 Teil Konservierungsmittel (Acetal des Glutaraldehyd)  
werden bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Durchmischung gerührt. Das so hergestellte klare, fast farblose Spulöl besitzt folgende physikalische Kenndaten: Viskosität bei 20°C 15,2 mPa × s, Dichte bei 20°C 0,901; biologische Abbaubarkeit im statischen Test nach DIN 38 412, Teil 25 (L 25) Abbaugrad 98,1%.

#### Beispiel 2

32 Teile Rapsöl  
50 Teile Rapsölmethylester  
10 Teile eines Emulgators wie in Beispiel 1  
1 Teil eines Phosphonsäureesters wie in Beispiel 1  
6 Teile Polymethacrylsäureester und 1 Teil Konservierungsmittel wie in Beispiel 1 werden gemischt und ergeben ein klares fast farbloses Spulöl mit einer etwas höheren Viskosität. Die Kenndaten sind wie folgt: Viskosität bei 20°C 25,0 mPa × s, Dichte bei 20°C 0,901, Bre-

chungsindex  $n_D^{20}$  1,4608, biologische Abbaubarkeit 97,1%.

#### Patentansprüche

1. Mineralölfreies Spulöl, bestehend aus 75 – 80% einer Mischung aus 3 Teilen eines pflanzlichen Öls mit einem Schmelzpunkt unter 0°C und einer Jodzahl zwischen 75 und 140 und 5 Teilen Ester von pflanzlichen Fettsäuren mit niedriger Viskosität, insbesondere Methylestern, 6 – 12% Fettalkoholpolyglykolethern mit einer Kettenlänge im Alkoholanteil von C8 – C14 und 3 – 8 PEO-Einheiten, 3 – 8% Fettalkoholmethacrylat, 1 – 3% löslicher Salze von n-Alkylphosphonestern sowie ggf. 1% Korrosionsschutzmittel und 1% Konservierungsmittel.
2. Spulöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als pflanzliches Öl Rapsöl, raffiniertes Olivenöl, Sonnenblumenöl, Distelöl, Erdnußöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Ricinusöl oder Gemische dieser Öle enthält.
3. Spulöl nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Rapsölmethylester oder Talgsäuremethylester enthält.
4. Spulöl nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein PEO-Addukt mit 4 – 6 Mol PEO an Kokosfettalkoholen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von C10 – C14 enthält.
5. Spulöl nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es das Kaliumsalz eines n-Alkylphosphonsäureesters mit 1 – 10 C-Atomen enthält.
6. Spulöl nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es das Salz des Sarcosins mit einem Addukt aus Oleylamin mit 2 Mol EO enthält.
7. Spulöl nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Konservierungsmittel Acetale niedriger aliphatischer oder aromatischer Aldehyde enthält.
8. Spulöl nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 32 Teile Rapsöl, 50 Teile Rapsölmethylester, 10 Teile eines PEO-Adduktes aus 5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Kokosfettalkohol, 1 Teil eines Kaliumalkylphosphonsäurefettalkoholesters, 6 Teile Polymethacrylsäuremethylester und 1 Teil Konservierungsmittel enthält.

— Leerseite —